

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-168574

(43)Date of publication of application : 22.06.2001

(51)Int.Cl.

H05K 9/00
B32B 7/02
B32B 15/08
C23C 18/31

(21)Application number : 11-376445

(71)Applicant : NISSHINBO IND INC

(22)Date of filing : 10.12.1999

(72)Inventor : TAKENISHI SOICHIRO
MARUTSUKA TOSHINORI
KUWABARA MAKOTO
TANIGUCHI AKIRA
SHIGA YOJI

(54) METHOD FOR PRODUCING SEE-THROUGH MATERIAL FOR SHIELDING ELECTROMAGNETIC WAVE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a see-through material for shielding electromagnetic wave having a high patterning accuracy, and a method of production, which is disposed in front of a display in order to shield electromagnetic wave.

SOLUTION: After a transparent resin coating dispersed with reducing metal particles (electroless plating catalyst) [A] is formed on a transparent basic material, the mesh pattern opening of the coating is (1) brought into contact with a processing agent [B] which can be deactivated or dissolved and removed, and/or (2) irradiated with electromagnetic wave or an electron beam and the [B] is removed, as required. Subsequently, it is subjected to underlying processing with nonaqueous electroless plating liquid and a plating layer (conductive layer) is formed on a coating of only meshed pattern by electroless plating (water based). At the same time, the coating is blackened to produce a see-through electromagnetic wave shield material. Any one of (1) alcohol (liquid) and/or acid aqueous solution, (2) ink composition containing alcohol (liquid) and/or acid aqueous solution, (3) oxidizing gas, or (4) alcohol vapor is employed as the processing agent [B]. UV-rays, far UV-rays or X-rays are employed as the electromagnetic wave.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-168574

(P2001-168574A)

(43)公開日 平成13年6月22日 (2001.6.22)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード(参考)
H 0 5 K 9/00		H 0 5 K 9/00	V 4 F 1 0 0
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 K 0 2 2
15/08		15/08	E 5 E 3 2 1
C 2 3 C 18/31		C 2 3 C 18/31	A

審査請求 未請求 請求項の数4 書面 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-376445

(22)出願日 平成11年12月10日 (1999. 12. 10)

(71)出願人 000004374

日清紡績株式会社

東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号

(72)発明者 竹西 壮一郎

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(72)発明者 丸塚 利徳

東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清

紡績株式会社東京研究センター内

(74)代理人 100084777

弁理士 井上 雅生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透視性電磁波シールド材の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は電磁波を遮蔽する働きをし、かつディスプレイ装置前面等に設置し、内部を透視することができるバターニング加工精度の高い電磁波シールド材とその製造方法に関するものである。

【構成】 還元金属粒子(無電解めっき触媒) [A] を分散含有する透明樹脂塗膜を透明基材上に形成後、該塗膜のメッシュ状パターン開口部に、(1) [A] を失活又は溶解除去可能な処理剤 [B] を接触させ、及び/又は(2) 電磁波あるいは電子線を照射した後、必要に応じて [B] を除去し非水系無電解めっき液で下地処理後、無電解めっき(水系)によりメッシュ状パターン部だけの塗膜上部にめっき層(導電層)を形成し、同時に塗膜を黒色化することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法。処理剤 [B] として、①アルコール(液体)及び/又は酸性水溶液、②アルコール(液体)及び/又は酸性水溶液を含有するインク組成物、③酸化性ガス、④アルコール蒸気のいずれかを用いる。又、電磁波として、紫外線、遠紫外線、X線のいずれかを用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 還元金属粒子（無電解めっき触媒）

【A】を分散含有する透明樹脂塗膜を透明基材上に形成後、該塗膜のメッシュ状パターン開口部になる部分に、

（1）【A】を失活又は溶解除去可能な処理剤【B】を接触させ、及び／又は（2）電磁波あるいは電子線を照射した後、必要に応じて【B】を除去し非水系無電解めっき液で下地処理後、無電解めっき（水系）によりメッシュ状パターン部になる部分だけの塗膜上部にめっき層（導電層）を形成し、同時に塗膜を黒色化することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法。

【請求項2】 処理剤【B】が、①アルコール（液体）及び／又は酸性水溶液、②アルコール（液体）及び／又は酸性水溶液を含有するインク組成物、③酸化性ガス、④アルコール蒸気のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 電磁波が、紫外線、遠紫外線、X線のいずれかであることを特徴とする請求項1記載の製造方法。

【請求項4】 還元金属粒子（無電解めっき触媒）を分散含有する透明樹脂塗膜を透明基材上に形成し、必要に応じて非水系無電解めっき液で下地処理後、メッシュ状パターン開口部になる部分にめっきレジスト層を形成し、無電解めっき（水系）によりメッシュ状パターン部になる部分だけの塗膜上部にめっき層（導電層）を形成、同時に塗膜を黒色化し、必要に応じてめっきレジスト層を除去することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ディスプレイ装置前面等に設置し電磁波を遮蔽するメッシュ状めっきパターンを有する透視性電磁波シールド材の製造方法に関するものである。特に、パターンニングの際、エッチングを行わず、メッシュ状パターンめっき（水系めっき）の前処理を行う製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】ディスプレイ装置前面等に設置される電磁波シールド材は、優れた電磁波シールド性能の他に、透視性に優れ且つ視野角が広いことが要求されている。この要求をみたす電磁波シールド材として特開平5-16281号又は特開平10-72676号に記載された発明が知られている。

【0003】すなわち、特開平5-16281号の発明は、「透明なアクリル板上にセルロースアセテートプロピネートを塗布して親水性透明樹脂層を積層する。風乾後、塩酸酸性パラジウムコロイド触媒液に浸漬し、親水性透明樹脂に無電解メッキ核を形成し、水洗後、無電解銅メッキを行なう。その後塩化第二鉄を用いたレジスト法によりエッチングを行い無電解メッキ層をパターン化

する。無電解メッキ層表面は金属光沢色で、パターン化された無電解メッキ層下の親水性透明樹脂層は黒色パターン部となる。」ものである。

【0004】又、特開平10-72676号の発明は、「透明基材上に還元性金属を含有する樹脂溶液を塗布、乾燥して塗膜を形成し、次いで必要に応じて還元処理した後、該塗膜全面に無電解メッキ層を形成すると同時に該塗膜を黒色にし、無電解メッキ層上に所望のパターンのレジスト部を形成し、非レジスト部の無電解メッキ層および該無電解メッキ層下の塗膜中の黒色部をエッチングにより除去することを特徴とする透視性電磁波シールド材料の製造方法。還元性金属として、金属の塩もしくは錯体、又は還元粒子を用いる。」ものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平5-16281号の発明は、①無電解メッキ工程の前に塩酸酸性パラジウムコロイド触媒液に浸漬し、親水性透明樹脂に無電解メッキ核（触媒）を形成する必要があった。

【0006】しかもこの方法は、②無電解メッキ核が基板両面に吸着し、両面メッキされるため、メッキコストが高くなるという問題があった。また③塗膜形成面のみをメッキするためには、反対面にメッキ防止処理が必要となり、工程数が増加し、製造コストが上昇するという問題があった。また、④基板を触媒液中に浸漬する際に著しい塗膜密着性の低下を伴うという問題があった。

【0007】更に、⑤基板を触媒液に浸漬することで塗膜中へ触媒を浸透させるため、触媒分布を塗膜厚方向に均一にすることが困難であり、メッキによる塗膜の黒色化を安定かつ効率的に行なうことが困難であった。その結果として、黒化度にバラツキ（黒さムラ）が生じ視認性の悪いものとなった。更に、⑥メッキ密着性が低くバラツキもあるため、メッキ層のパターン化や切り出し等の加工の際にはく離による欠陥（不良品）を生じ易く歩留まりが悪いという問題があった。

【0008】更に、⑦エッチング方法及び条件（液組成、温度、時間）のコントロールが容易でないため、エッチング不足やオーバーエッチングとなり易く、設定通りのライン幅／ライン間隔をもつメッシュ状パターンを得ることが容易でなかった。特に、大面積の場合ではライン幅／ライン間隔が面内でばらつくため、雨だれ模様等が生じ易く見栄えや視認性が悪いものとなった。

【0009】又、特開平10-72676号の発明は、特開平5-16281号の発明の①～⑥の問題を解決した画期的なものであったが、特開平5-16281号の発明同様、⑦の問題があった。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明は、パターンニングの際、エッチングを行わないため、特にパターンニング加工精度の高い透視性電磁波シールド剤の製造方法を提供

10

20

30

40

50

するもので、すなわち、(1)還元金属粒子(無電解めっき触媒) [A] を分散含有する透明樹脂塗膜を透明基材上に形成後、該塗膜のメッシュ状パターン開口部になる部分に、(1) [A] を失活又は溶解除去可能な処理剤 [B] を接触させ、及び/又は(2)電磁波あるいは電子線を照射した後、必要に応じて [B] を除去し非水系無電解めっき液で下地処理後、無電解めっき(水系)によりメッシュ状パターン部になる部分だけの塗膜上部にめっき層(導電層)を形成し、同時に塗膜を黒色化することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法、(2)処理剤 [B] が、①アルコール(液体)及び/又は酸性水溶液、②アルコール(液体)及び/又は酸性水溶液を含有するインク組成物、③酸化性ガス、④アルコール蒸気のいずれかであることを特徴とする(1)記載の製造方法、(3)電磁波が、紫外線、遠紫外線、X線のいずれかであることを特徴とする(1)記載の製造方法、(4)還元金属粒子(無電解めっき触媒)を分散含有する透明樹脂塗膜を透明基材上に形成し、必要に応じて非水系無電解めっき液で下地処理後、メッシュ状パターン開口部になる部分にめっきレジスト層を形成し、無電解めっき(水系)によりメッシュ状パターン部になる部分だけの塗膜上部にめっき層(導電層)を形成、同時に塗膜を黒色化し、必要に応じてめっきレジスト層を除去することを特徴とする透視性電磁波シールド材の製造方法、である。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の基材は用途によって選択され、透明であることが要求され、たとえば、ガラス板、プラスチックフィルム、プラスチックシート、プラスチック板等が挙げられる。また基材の形状も特に限定されない。

【0012】基材に使用されるプラスチックとしては透明性の高い樹脂が好ましく、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレン、AS樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリ塩化ビニル、オレフィン・マレイミド共重合体、ノルボルネン系樹脂等が適当であるが、なかでも耐熱性の高い、オレフィン・マレイミド共重合体、ノルボルネン系樹脂が好ましい。

【0013】プラスチックの熱変形温度は $140 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 、熱線膨張係数は $6.2 \times 10^{-5} \text{ cm/cm} \cdot ^{\circ}\text{C}$ 以下、鉛筆硬度は2H以上、曲げ強度は $1,200 \sim 2,000 \text{ kgf/cm}^2$ 、曲げ弾性率は $30,000 \sim 50,000 \text{ kgf/cm}^2$ 、引張強度は $700 \sim 1,200 \text{ kgf/cm}^2$ であることが好ましい。このようなプラスチックは、高温下でも反りにくく、傷つきにくい広範な環境下で使用できる。

【0014】又、プラスチックの光線透過率は90%以上、アッペ数は50~70、光弾性定数(ガラス領域)の絶対値は $10 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ 以下であ

ることが好ましい。このようなプラスチックは、透明性が高く(明るく)、複屈折が小さい(2重像となりにくい)ため、ディスプレイの本来の画質、輝度等を損なわない。

【0015】基材に塗布する還元金属粒子分散樹脂溶液(塗布液)中の樹脂は、透明性が必要の他、金属の塩もしくは錯体、又は還元金属粒子に対して良好な溶解性又は分散性を有する限りその種類を問わない。

【0016】使用される樹脂としては、メッキ液が還元金属粒子分散樹脂塗膜中に浸透し、無電解めっき触媒である還元金属粒子が核となり反応し、メッキ金属が析出して黒色化させるため、親水性の透明樹脂が好ましいが、還元金属粒子分散樹脂塗膜にめっき液が浸透すればよく、(マトリックス)樹脂そのものは、疎水性であっても使用できる。具体例としては、ビニルアセタール系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、アクリル系樹脂、セルロース系樹脂などが適当であるが、なかでもポリビニルブチラール等のビニルアセタール系樹脂、及びセルロースアセテートブチレート等のセルロース系樹脂が好ましい。

【0017】本発明に使用される還元金属粒子としては、還元金属コロイド分散液中のコロイド粒子、あるいは該分散液から得られる還元金属粉であって、メッキ触媒活性を有し、塗膜内に均一に分散できる限り、金属の種類、粒径は問わない。かかる還元金属粒子は、大気又は湿気に対して安定であることが望ましい。具体例としては、周期律表第VIII族の金属(Ni、Co、Rh、Pdなど)を含むコロイド粒子で、還元Pdコロイド粒子、あるいは、これより得られる還元Pd粉が特に好ましい。還元金属コロイド粒子は、特開平1-315334号公報に記載の方法で製造できる。すなわち、低級アルコール類と非プロトン極性化合物とからなる混合溶液中で金属の塩又は錯体を還元することによりコロイド分散液が得られる。

【0018】尚、還元金属粒子分散樹脂溶液(塗布液)は、通常上述の方法で得られた還元金属コロイド分散液又は還元金属粒子を樹脂溶液と混合して調製されるが、塗布液中の樹脂の一部又は全部が溶液状で共存下で金属の塩又は錯体が溶解又は分散した液に、還元剤(例えば、水素化ホウ素ナトリウム、水素化ホウ素リチウム、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物)を粉末又は溶液として添加・混合することでも調製できる(樹脂の一部が共存下で調製した場合は、還元後残りの樹脂を粉末又は溶液で加えれば良い)。後者の調製法を用いれば、一般にめっき触媒活性の高い塗布液(塗膜)を容易に得ることができる。又、工程数の削減(コストの削減)を図ることができる。

【0019】還元金属粒子の使用量は、0.5~50PHR(樹脂量100重量部に対する重量部)であることが好ましく、更に好ましくは1~10PHRの範囲にあ

る。0.5PHR未満では、めっき析出性・緻密性（光沢）に乏しく、50PHR超では塗膜物性が低下する。又、樹脂と還元金属粒子の組合せも、同様の観点から適宜選択すればよい。

【0020】本発明の還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）をつくる溶媒は、樹脂を溶解可能で、還元金属粒子を混和・分散可能であればその種類を問わない。

【0021】例えば、メタノール、エタノール、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アセトン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等の単独又は混合溶媒が好ましく用いられる。用いる樹脂と還元金属粒子との組合せに応じて適宜に選択する。

【0022】溶媒の使用量は、適当な粘性、流動性を有するように、かつ基材に塗布するのに適するように選ばれる。

【0023】次に、透視性電磁波シールド材の製造方法について詳しく説明する。

（工程1）還元金属粒子分散樹脂塗膜形成：還元金属粒子分散樹脂溶液（塗布液）を任意形状の透明基材上に塗布し、乾燥することにより、還元金属粒子分散樹脂塗膜を形成する。塗布は、ハケ塗り、スプレー塗装、ディップコート、ロール塗装、カレンダー塗装、スピコート、バーコート等の通常の塗布方法を基材の形状に応じて選択する。

【0024】また、塗膜形成は、樹脂の種類、濃度、塗膜厚さ等に応じて条件（温度、時間等）が決定される。通常、不揮発分濃度が0.05～20wt%で塗布される。塗膜厚は0.2～10μm、好ましくは0.5～5μmとする。

【0025】（工程2）メッシュ状パターンめっき（水系めっき）の前処理：還元金属粒子分散樹脂塗膜のメッシュ状パターン部のみをめっきする（メッシュ状パターン開口部のみをめっきされないようにする）ための前処理である。

【0026】即ち、メッシュ状パターン開口部の①塗膜中還元金属粒子（めっき触媒）を後述の失活処理剤で溶解（失活）又は溶解除去又は金属酸化物化（失活）させる、及び／又は②マトリックスの樹脂（めっき液で濡れる、めっき液が浸透する場合、例えばネガ型感光性樹脂）塗膜をめっき液で濡れない、めっき液が浸透しないように改質する、更には③メッシュ状パターン開口部にめっきレジスト層を形成する、等がある。

【0027】①の場合、失活処理剤として、イ）有機溶媒（液状又は蒸気）、ロ）酸性水溶液、ハ）酸化性ガスがある。

【0028】イ）有機溶媒として、メタノール、エタノール、プロパノール、ベンゼン、トルエン、キシレン、

アセトン、メチルエチルケトン、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、シクロヘキサノン等の単独又は混合溶液が好ましく用いられる。なかでも、メタノール、エタノール等のアルコール類が好適である。

【0029】処理条件は、有機溶媒の種類や状態（液体又は蒸気）に応じて適宜決定される。通常は、100%の有機溶媒（0～50℃、好ましくは10～30℃）で、1秒～20分間、好ましくは5秒～10分間処理される。（但し、インク組成物の場合、有機溶媒は30～99%、好ましくは50～95%で用いられる。）

【0030】ちなみに、めっきされなくなる（失活）機構は（十分に解明されていないが）、「前述の失活処理剤が樹脂塗膜へ浸透（樹脂塗膜が膨潤）するとともに、還元金属粒子は塗膜中に残存する陰イオン（例えば、樹脂溶液中で塩化パラジウムを還元して得られた還元パラジウムコロイド系塗布液（塗膜）中には塩素イオンが残存する）の存在下で溶解（失活、例えば還元パラジウム→パラジウムイオン）し、条件次第では塗膜から外部へ溶出するため」と考えられる。

【0031】失活させるだけでめっきはされなくなるが、めっき時に条件次第では、めっき液中の還元剤により還元され、再び活性を発現する（めっきすべきメッシュ状パターン部よりかなり遅れてめっきされる）こともありうるので、還元金属粒子は意図的に溶解除去した方が望ましい。

【0032】ロ）酸性水溶液として、辛酸、酢酸、シュウ酸、酒石酸等の有機酸類、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸等の無機酸類が用いられる。なかでも、塩酸、硝酸などの無機酸類が溶解力の点で好適である。

【0033】処理条件は、酸の種類に応じて適宜決定される。通常は、0.5～50%、好ましくは1～25%の酸性水溶液（0～50℃、好ましくは10～30℃）で、1秒～10分間、好ましくは3秒～5分間処理される。（但し、インク組成物の場合、酸は0.5～40%、好ましくは1～20%で用いられる。）

【0034】ちなみに、めっきされなくなる機構は、イ）の場合とはほぼ同じであるが、還元金属粒子を別途調製後、樹脂溶液へ分散し塗布液を調製した（陰イオンが存在しない）場合でも、塗膜中還元金属粒子を溶解（失活）又は溶解除去できるため、イ）と併用すると効果的である。

【0035】尚、イ）及び／又はロ）の失活処理剤は、通常メッシュ状物を基材上塗膜に密着させた状態で、失活処理剤中に浸漬する（又は失活処理剤蒸気中に曝す）、又は逆に失活処理剤を基材上塗膜に吹き付ける、更にはチキソ性付与剤（微粒子等）、必要に応じて樹脂を添加、インク化して印刷する等の方法でメッシュ状パ

ターン開口部の塗膜に接触させる。

【0036】ハ) 酸化性ガスとして、オゾン、塩化水素、塩素等が用いられる。なかでも、オゾンが好適である。

【0037】処理条件は、酸化性ガスの種類に応じて適宜決定される。通常は、0.5～60%、好ましくは1～30%の酸化性ガス含有空気(0～50℃、好ましくは10～30℃)で、5秒～30分間、好ましくは10秒～15分間処理される。

【0038】ちなみに、めっきされなくなる機構は、「塗膜が失活処理剤に曝されると、塗膜中還元金属粒子が金属酸化物又は金属塩へ変化し失活するため」と考えられる。

【0039】尚、ハ)の失活処理剤は、通常メッシュ状物を基材上塗膜に密着させた状態で、基材ごと失活処理剤雰囲気中に曝すなどの方法でメッシュ状パターン開口部の塗膜に接触させる。

【0040】イ)、ロ)、ハ)のいずれの場合も、処理条件の下限未満では(失活)処理効果が低く、上限超では処理の選択性、実用性、処理剤の取扱い性等が低い。

【0041】②のマトリックスの樹脂をめっき液で濡れなくし又は浸透しなくする改質方法としては、例えば還元金属粒子を分散したネガ型感光性樹脂の塗膜(めっき液で濡れる・めっき液が浸透する場合)にメッシュ状パターンのフォトリソマスクを密着させ紫外線を照射し、メッシュ状パターン開口部を露光・硬化することで、めっき液に濡れない・めっき液が浸透しない塗膜に改質し、めっきされなくなる(メッシュ状パターン部をめっきする)。同様に還元金属粒子を分散したポジ型感光性樹脂(めっき液で濡れない・めっき液が浸透しない場合)にメッシュ状とは逆のパターンのフォトリソマスクを密着させ、紫外線を照射しメッシュ状パターン部を露光・分解することでめっき液に濡れる・めっき液が浸透する塗膜に改質し、めっきする。

【0042】ちなみに、感光性樹脂には、紫外線(波長350～450nm)、遠紫外線(波長200～300nm)、X線(波長0.4～5nm)等の電磁波を用いるフォトリソ、遠紫外線レジスト、X線レジストの他、電子線(波長0.1nm以下)を用いる電子線レジスト等があり、要求されるパターン精度に応じて使い分けるとよい。たとえば高い精度を求める場合は、短い波長とそれに対応するレジストが必要となる。

【0043】尚、ネガ型感光性樹脂の場合は、メッシュ状パターン開口部(露光部)の①還元金属粒子を溶解、又は溶解除去、あるいは金属酸化物又は金属塩とし失活させた後でさらに②樹脂を硬化させめっき液に濡れない、めっき液が浸透しないようにする処理を併用することでより確実にメッシュ状パターン部のみをめっきすることが望ましい。①と②は、②①の順で処理することもできるが、②の後では①の処理効率が低下するため、通

常は同時に又は①②の順で処理する。

【0044】一方、ポジ型感光性樹脂の場合は、メッシュ状パターン開口部(未露光部)をめっき前(露光の前又は後)に還元金属粒子を金属酸化物又は金属塩とし失活させておくことで、より確実にメッシュ状パターン部のみをめっきすることができる。①と②は、①②又は②①の順で処理することができる。(①と②は、マスクが異なる(逆のパターンである)ため同時に処理することはできない。)

【0045】③のメッシュ状パターン開口部をめっきレジスト層を形成する方法は、塗膜上にメッシュ状とは逆のパターンのめっきレジスト層を形成してメッシュ状パターン部のみをめっきする。めっきレジストは、耐めっき液性を有していれば、種類・組成を問わない、又感光性でも非感光性でも構わない。要求されるパターン精度があまり高くない場合は、非感光性レジストを印刷して形成することが、生産性・コストの点で有利である。尚、めっきレジストは、通常めっき後に除去されるが、透明性が十分高ければそのまま残しても構わない。

【0046】①及び/又は②又は③の処理後、直接水系無電解めっきすることもできるが、めっき析出性が低い(即ち、塗膜の耐めっき液性が高く水系無電解めっき液が塗膜中へ浸透しにくい)場合では、必要に応じて非水系無電解めっき液でさらに前処理を行い、(更に必要に応じて、メタノール等で洗浄、常温～100℃で1～30分間乾燥後)その後水系無電解めっきすればよい。これにより、水系めっき初期のめっき析出性及び水系めっき後のめっき密着性・塗膜黒化度は著しく向上する。これは、非水系無電解めっき液の塗膜中への浸透力が極めて高く、塗膜中で効率よく金属が析出するためである。

【0047】非水系無電解めっき液による前処理は、通常(還元金属粒子分散樹脂)塗膜を形成した基材ごと常温の非水系無電解めっき液中に1～15分間浸漬することで行われるが、基材上の塗膜に対して非水系無電解めっき液を吹き付けてもよい。この処理は、次工程で水系無電解めっき液を浸透しやすくすることを目的とするため、金属光沢が出るまで行う必要はない。通常は、塗膜が黒色化すらしめない段階でとどめる。(この処理は「非水系のめっき」と言えないが、通常金属光沢が出るまで処理しないため、「水系めっきの前処理」と位置付けた。)

【0048】尚、非水系無電解めっき液とは、「少なくとも金属の塩又は錯体及び還元剤を含む非水(有機溶剤)系溶液」のことである。金属の塩又は錯体は、有機溶剤に可溶で後述の還元剤にて接触的に(めっき触媒の存在下)還元されるものであれば特に限定されない。具体例としては、鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銅、銀、金等の元素周期律表(長周期型)の第Ⅰb族又は第ⅤⅠⅠ族に属する金属の硫酸塩、硝酸塩、塩化物、有機塩(例えば酢

10

20

30

40

50

酸塩)、ベンゾニトリル錯体、アセチルアセトナト錯体、アンモニア錯体等が挙げられる。なかでも、硝酸ニッケル等が好適である。

【0049】又、非水系無電解めっき液中の金属の塩又は錯体の濃度も、有機溶剤に可溶な範囲であれば特に限定されないが、通常は1~50重量%、好ましくは5~25重量%で使用される。50重量%超では処理時に析出したり分解したりし易い。1重量%未満では処理時の濃度変化率が大きく連続管理が容易でない。

【0050】還元剤は、有機溶剤に可溶で金属の塩又は錯体を直接還元することなく接触的に還元しうるものであれば特に限定されない。具体的には、アミノボラン、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物の他、FeSO₄の如き第一鉄塩、次亜リン酸ソーダの如きリン酸水素金属塩、硫酸ヒドロキシルアミン、ハイドロサルファイト、ホルマリン等が挙げられる。なかでも、ジメチルアミンボラン等の水素化ホウ素化合物が好適である。

【0051】又、非水系無電解めっき液中の還元剤濃度は、有機溶剤に可溶な範囲であれば特に限定されないが、通常は0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%で使用される。20重量%超では処理時に析出したり分解したりし易い。0.1重量%未満では処理時の濃度変化率が大きく連続管理が容易でない。

【0052】有機溶剤は、金属の塩又は錯体及び還元剤を可溶であれば特に限定されない。具体例としては、①で用いた有機溶媒がそのまま挙げられる。なかでも、メタノール、エタノール等のアルコール類が好適である。

【0053】非水系無電解めっき液は、通常0~50℃、好ましくは10~30℃で使用される。0℃未満では金属析出速度が低く実用的でない。50℃超では金属析出速度が速くコントロール(液管理)が容易でない、又分解もしやすくなり実用的でない。処理時間は、金属析出速度を考慮し、目的に応じて適宜選択すればよい。

【0054】(工程3)水系無電解めっき：(工程2)でメッキ下地(触媒)化された被メッキ物(透明基材上の塗膜)は、無電解メッキ工程に移され、所望の金属メッキ物、即ち、塗膜上にメッシュ状めっきパターンが形成され、同時にメッシュ状パターン部塗膜が黒色化された(透明基材側からみれば黒色のメッシュ状パターンを有する)透視性電磁波シールド材となる。無電解メッキは通常行なわれている方法を目的に応じて選択すればよく、例えばNiメッキ、Cuメッキ等が代表的である。

【0055】尚、(工程2)の③で必要に応じてめっきレジストをはく離する場合においては、レジスト部をアルカリ溶液、メタノール、エタノール等のはく離液に浸漬(揺動又は超音波併用)する及び/又ははく離液をスプレーにて吹きつける等して除去すればよい。

【0056】処理条件は、剥離液の種類に応じて適宜決定される。通常は、PH8~13のアルカリ水溶液、メ

タノール、エタノール等の剥離液(5~50℃、好ましくは10~30℃)で、1秒~30分間、好ましくは3秒~15分間処理される。処理条件の下限未満では剥離が不完全(レジストが部分的に残存)であり、上限超ではめっき密着性が低下する。

【0057】透視性電磁波シールド材の透明基材(厚さ2mm、屈折率1.49、光透過率93%、平均粗さRa40Å)側から見た塗膜の黒化度は、光学濃度(入射角7°、正反射を含まない場合)で2.9以上であることが好ましい。光学濃度が2.9未満では、塗膜の黒化度が低く視認性が悪い(光学濃度が低いほどめっき光沢が強くまぶしい)。光学濃度が2.9以上では、塗膜の黒化度が十分高く視認性は良好である(くっきり見える)。4.0を超えると実質的に肉眼では視認性がそれ以上向上しない。

【0058】尚、視認性を決める要素としては、黒化度以外にバターンニング加工精度があるが、エッチング加工する場合で多くみられた雨だれ等の模様(メッシュ状バターンライン巾のばらつきによる)は、全くみられず、バターンニング加工精度の高いものであった。

【0059】次に実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。

【0060】

【実施例1】電気化学工業(株)製ポリビニルブチラール(PVB)「デンカブチラール#6000-C」のアルコール溶液と奥野製薬工業(株)製塩酸酸性パラジウム(Pd)コロイド触媒液「OPC-80キャタリストM」を混合し塗布液とした(塗布液組成：PVB/触媒液/メタノール/ブタノール=10/43/647/300(重量比)、Pdコロイド3PHR(PdCl₂換算))。

【0061】この塗布液を42インチ(980mm×580mm)アクリル板にディップコート法にて塗布、風乾後、95℃で1時間乾燥した(塗膜厚：3μm)。

【0062】この塗膜上に(工程2)として、失活処理剤としてメタノールを90%含有するインク組成物をインクジェット方式にて印刷(メッシュ状とは逆のバターン形成)後、30秒間放置してから奥野製薬工業(株)製ホルマリン含有銅めっき液(水系)「OPC-カップーH」(50℃)中に15分間浸漬した。この結果、アクリル板上塗膜表面が銅光沢、塗膜裏面(アクリル板側から観察)が濃黒色のメッシュ状パターンを有する透視性電磁波シールド材が作製できた。

【0063】尚、印刷後のインク組成物中のメタノールは放置時にはほとんど蒸発した(仮にめっき液中に持ち込まれても影響はない)。又、メタノール以外の成分は、めっき液中へ持ち込まれた(脱落した)が、めっき液に不溶であるため、めっき液の循環ろ過で取り除かれめっきへの影響はなかった。

【0064】この電磁波シールド材は、シールド性能が

40～80dB(30～1000MHz)であり、透視性は光透過率が75%であり、その他視認性(黒化度、バターン加工精度)、塗膜(ノ基材)密着性、めっき(ノ塗膜)密着性、基板平坦性ともに良好であった。特に、バターン加工精度が、後述の比較例1(特開平10-72676号)に比べ、著しく優れたいた。

(この結果として、視認性も著しく優れていた)。

【0065】

【実施例2】実施例1のめっき触媒(還元金属粒子)含有樹脂塗膜の形成方法において、樹脂(PVB)溶液と塩酸酸性Pdコロイド触媒液を混合した塗布液を塗布・乾燥する代わりに、予め形成しておいた樹脂(PVB)のみの塗膜を塩酸酸性Pdコロイド触媒液中に浸漬することで樹脂塗膜中へPdコロイドを浸透・分散させ形成した。尚、塗膜厚方向でのPdコロイド分布は、実施例1では均一であったのに対し、この場合では傾斜がみられた(塗膜表層程、高濃度であった)。これ以外は、実施例1と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。

【0066】この電磁波シールド材は、後述の比較例2(特開平5-16281号)と比べ、特にバターン加工精度が著しく優れていた。(この結果として、視認性が著しく優れていた。)

【0067】

【実施例3】実施例1の塗布液の調整方法において、樹脂(PVB)溶液と塩酸酸性Pdコロイド触媒液を混合する代わりに、塩化パラジウム粉末を分散した樹脂(PVB)溶液に水素化ホウ素ナトリウムのエタノール溶液を添加、混合して調製した。この塗布液は、分散性が高く無塩酸型であるため取扱性も良好であった(塗布方法の制約もなかった)。

【0068】又、実施例1の水系めっきの前処理において、樹脂塗膜に対しメタノール含有インクをインクジェット方式で印刷するだけでなく、その後に塗膜を常温の非水系無電解Niめっき液(組成:硝酸ニッケル/ジメチルアミンボロン/エタノール=180/90/730(重量比))中に1分間浸漬しさらに前処理した。

【0069】これ以外は、実施例1と同じ方法、条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例1に比べめっき前の塗膜安定性及びめ

【0070】

【実施例4】実施例3の水系めっきの前処理方法において、樹脂塗膜に対しメタノール含有インクをインクジェット方式で印刷する代わりに、樹脂塗膜にメッシュ状金属マスク(粘着剤塗布品)を密着させ、メタノール蒸気(常温下、メタノールを入れた密閉容器中)に3分間曝し処理した。

【0071】これ以外は、実施例3と同じ方法、条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シ

ールド材は、実施例3と同様良好な各性能を示した。

【0072】

【実施例5】実施例4の樹脂塗膜(無塩酸Pdコロイド/PVB)において、PVBの代わりにネガ型感光性樹脂(味の素(株)製液状フォトリソレジスト「KT-3」(無機フィラー未添加品))を用いた。尚、樹脂変更に伴い、透明基材はガラス板、塗膜乾燥条件は150℃、30分(但し、塗膜厚は実施例4と同じ)として、透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例4と同様良好な各性能を示した。

【0073】

【実施例6】実施例5の水系めっきの前処理方法において、樹脂塗膜にメッシュ状金属マスクを密着させメタノール蒸気に曝す代わりに、フィルム製フォトマスク(メッシュ状パターン)を密着させ紫外線を照射(露光量1000mJ/cm²)し前処理した。

【0074】これ以外は、実施例5と同じ方法、条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例5と同様良好な各性能を示した。

【0075】

【実施例7】実施例5及び6の水系めっきの前処理方法において、各前処理の代わりにメッシュ状金属マスクを密着させメタノール蒸気に曝した後、メッシュ状金属マスクをそのままフォトマスクとして紫外線を照射(露光量1000mJ/cm²)し前処理した。

【0076】これ以外は、実施例5及び6と同じ方法、条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例5及び6と同様良好な各性能を示した。特に、各前処理の併用効果により実施例5及び6に比べバターン加工精度が優れていた。

【0077】

【実施例8】実施例3の水系めっきの前処理方法において、樹脂塗膜に対し、メタノール含有インクをインクジェット方式で印刷後非水系無電解Niめっき液で処理する代わりに、非水系無電解Niめっき液で処理した後めっきレジストインクをスクリーン印刷方式で印刷し前処理した。

【0078】これ以外は、実施例3と同じ方法、条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例3と同様良好な各性能を示した。特に、実施例3に比べ印刷特性が高かった(印刷時のにじみが少なかった)ためバターン加工精度が優れていた。

【0079】

【実施例9】実施例3の水系めっきの前処理方法において、樹脂塗膜に対しメタノール含有インクをインクジェット方式で印刷する代わりに、樹脂塗膜にメッシュ状金属マスク(防錆処理・粘着剤塗布品)を密着させ、5%塩化水素の水溶液中に30秒間浸漬後水洗した。これ以外は、実施例3と同じ方法・条件にて透視性電磁波シ

ルド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例3と同様良好な各性能を示した。

【0080】

【実施例10】実施例3の水系めっきの前処理方法において、樹脂塗膜に対しメタノール含有インクをインクジェット方式で印刷する代わりに、樹脂塗膜にメッシュ状金属マスク（防錆処理・粘着剤塗布品）を密着させ、10%オゾンの空気（25℃）中で5分間曝し処理した。これ以外は、実施例3と同じ方法・条件にて透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実

【0081】

【比較例1】実施例1と同じめっき触媒（塩酸酸性Pdコロイド）含有樹脂塗膜を直接（前処理することなく）実施例1と同じ条件にて銅めっきした。この結果アクリル板上塗膜表面（全面）が銅光沢、塗膜裏面（全面）が濃黒色を呈した。

【0082】この銅めっき品に対して、東京応化工業（株）製エッチングレジスト「PMER P-DF40S」をメーカー推奨条件にて塗布、プリベーク（塗膜厚5μm）、露光（メッシュ状パターン用のフォトマスク使用）、現像してメッシュ状レジストパターンを形成した。このレジストパターン形成品をエッチング液（20%塩化第二鉄／1.75%塩化水素水溶液）に浸漬し、銅めっき被膜及び塗膜中の黒色銅をエッチング除去した後、不要となったレジストを剥離し透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例1に比べ、バタニング加工精度が著しく劣っていた。（この結果、視認性も著しく劣っていた。）

【0083】

【比較例2】実施例2と同じめっき触媒（塩酸酸性Pdコロイド）含有樹脂塗膜を直接（前処理することなく）実施例2と同じ条件にて銅めっきした。この結果、アクリル板上塗膜表面（全面）が銅光沢、塗膜裏面（全面）が茶～黒色を呈した。

【0084】この銅めっき品を比較例1同様にレジストバタニング・エッチング加工して透視性電磁波シールド材を作製した。この電磁波シールド材は、実施例2に比べてバタニング加工精度が著しく劣っていた。（こ

の結果、視認性も著しく劣っていた。）尚、実施例1～8及び比較例1及び2の電磁波シールド性能及び透視性（光透過率）は、全て同等で良好であった。

【0085】上記の結果を表1-1、2、3に示した。なお、性能の評価は次のように行った。

【0086】1）未処理塗膜安定性

形成直後の塗膜同様に（問題なく）使える期間で評価した。1日未満（×）、1日以上1週間未満（△）、1週間以上1ヶ月未満（○）、1ヶ月以上（◎）

2）水系めっき析出性

めっき金属析出の開始時間で評価した。10秒未満（◎）、10秒以上30秒未満（○）、30秒以上1分未満（△）、1分以上（×）

3）水系めっき密着性

基盤目テープテスト後の残存率（％）で評価した。100％（◎）、90％以上（○）、90％未満10％以上（△）、10％未満（×）

4）塗膜黒化度

村上色彩技術研究所製測色分光光度計「CMS-35SP」による光学濃度（入射角7°、反射光を含まない場合）で評価した。2.9以上（◎）、2.9未満2.8以上（○）、2.8未満2.7以上（△）、2.7未満（×）

5）バタニング加工精度

以下の基準で評価した。

◎：設計通りのメッシュ状パターンが極めて高い歩留まりで形成できる。

○：ほぼ設計通りのメッシュ状パターンが高い歩留まりで形成できる。

△：ほぼ設計通りのメッシュ状パターンは低い歩留まりでしか形成できない。

×：ほぼ設計通りのメッシュ状パターンはほとんど形成できない。

6）視認性

バタニング加工後の平均的な外観完成度品について、目視にて評価した。極めて良好（◎）、良好（○）、やや不良（△）、不良（×）

【0087】

【表1】

表1-1

No	還元金属粒子 (めっき触媒) 含有樹脂塗膜	水系めっきの前処理		未処 理塗 膜安 定性	水系 めっき		塗 膜 黒 化 度	パター ニング 加工精度	視認性 (黒化度、 加工精度)	備 考	
		(1) 失活処理剤処理 及び/又は (2) 電磁 波・電子線照射	非水系無 電解め っき液処理		析 出 性	密 着 性					
実 施 例	1	塩酸性Pdコロ イド/PVB	(1)メタノール含有イ ンク組成物をインク ジェット方式で印刷	無	△	○	○	◎	○～◎	◎	塗膜厚方向のPd濃度は均一
	2	”	”	”	△	◎	×	△	○～◎	○	PVB塗膜形成後、塩酸性Pdコロ イド液中浸漬(塗膜厚方向のPd 濃度に傾斜あり、表面高濃度)
	3	無塩酸Pdコロ イド/PVB	”	有	◎	○	◎	◎	○～◎	◎	PdCl ₂ を分散したPVB/ アルコール溶液中で還元、 コロイド化
	4	”	(1)メッシュ状金属マ スクを密着させメタ ノール蒸気に曝す	”	◎	○	◎	◎	○	○～◎	
	5	無塩酸Pdコロ イド/ネガ型 感光性樹脂	”	”	△	○	○	○	○	○	

【0088】

* * 【表2】

表1-2

No	還元金属粒子 (めっき触媒) 含有樹脂塗膜	水系めっきの前処理		未処 理塗 膜安 定性	水系 めっき		塗 膜 黒 化 度	パターニング 加工精度	視認性 (黒化度、 加工精度)	備 考
		(1) 失活処理剤処理 及び/又は (2) 電磁 波・電子線照射	非水系無 電解め っき液処理		析 出 性	密 着 性				
実 施 例	6	無塩酸Pdコロ イド/ネガ型 感光性樹脂	(2)メッシュ状フォト マスクを密着させ 紫外線照射	有	△	○	○	○	○	
	7	"	(1)+(2)メッシュ状金属マ スクを密着させメタノール蒸気に 曝した後紫外線照射	"	△	○	○	◎	○～◎	
	8	無塩酸Pdコロ イド/PVB	めっきレジストをス クリーン印刷(水系 めっき後剥離)	"	◎	○	◎	◎	◎	塗膜形成・非水系無電解めっき液処理後にめっきレジスト印刷
	9	"	(1)メッシュ状金属マ スクを密着させ塩酸 中に浸漬	"	◎	○	◎	◎	○～◎	◎
	10	"	(1)メッシュ状金属マ スクを密着させオゾ ン含有空気に曝す	"	◎	○	◎	◎	○～◎	◎

【0089】

【表3】

表1-3

No	還元金属粒子 (めっき触媒) 含有樹脂塗膜	水系めっきの前処理		未処 理塗 膜安 定性	水系 めっき 析出 性	塗 膜 密 着 性	塗 膜 黒 化 度	パターニング 加工精度	視認性 (黒化度、 加工精度)	備 考
		(1) 失活処理剤処理 及び/又は(2) 電磁 波・電子線照射	非水系無 電解め っき液処理							
比較 例 1	塩酸酸性Pdコロイド/PVB	無	無	△	○	○	◎	△	○	実施例1の塗膜を全面めっき後、メッシュ状にエッチング(歩留低い)
比較 例 2	"	"	"	△	◎	×	△	△	△	実施例2の塗膜を全面めっき後、メッシュ状にエッチング(歩留低い)

【0090】

【発明の効果】本発明は次の効果を有する。

①塗膜黒化度及びパターニング加工精度が極めて高く視認性が良好。

②導電性が高く、シールド効果が高い。

③黒塗りが不要。

④パターン設計の制約が小さい。

⑤アースリード線との接続が容易。

【0091】さらに、実施例2を除けば、
⑥塗膜形成、触媒付与(活性化)の工程が、触媒含有塗膜形成の1工程ですむため製造コストが低い。

⑦触媒含有塗膜を片面に形成するだけで片面めっきが可*

* 能、又めっき前処理により必要部分(メッシュ状パターン部)だけのめっきが可能であり、めっきコストが低い。

⑧触媒付与工程(塗膜密着性低下を伴う)が省略されるため、塗膜密着性の確保が容易。

⑨触媒が塗膜中に均一に分布しているため、めっきが確実に塗膜内部から析出し、少ない触媒量で効率良く黒色化が可能である(触媒コストが低い)。又、これにより塗膜とめっき金属が一体化するため、めっき密着性も高い。

【0092】このように本発明の効果は顕著である。

フロントページの続き

(72)発明者 桑原 真
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清
紡績株式会社東京研究センター内

(72)発明者 谷口 彰
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清
紡績株式会社東京研究センター内

(72)発明者 志賀 洋史
東京都足立区西新井栄町1-18-1 日清
紡績株式会社東京研究センター内

Fターム(参考) 4F100 AA01H AB01A AB01C AK01A
AK23 AK25 AT00B BA03
BA07 BA10B BA10C CA30
DE01A EH462 EH712 EJ122
EJ682 HB00A HB31A JD06
JD08 JD09 JL10A JN01A
4K022 AA13 AA14 AA16 AA17 AA20
AA21 AA22 AA23 AA36 AA41
BA01 BA03 BA06 BA08 BA09
BA14 BA18 BA35 CA06 CA08
CA12 CA17 CA19 CA21 CA22
DA01 EA03
5E321 B823 B832 BB41 GG05 GH01